

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

IMPACTO DA CONCENTRAÇÃO DO CO₂ NOS MECANISMOS DE APRISIONAMENTO EM AQUÍFEROS SALINOS PARA CCS

AUTORES:

Graciele Oliveira de Moura e Silva^{1, *}, Paulo Couto¹, Maira da Costa de Oliveira Lima Santo¹

INSTITUIÇÃO:

¹COPPE, Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro

IMPACTO DA CONCENTRAÇÃO DO CO₂ NOS MECANISMOS DE APRISIONAMENTO EM AQUÍFEROS SALINOS PARA CCS

Resumo

As mudanças climáticas incentivam a busca por soluções tecnológicas para reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEE), como CH₄ e CO₂. A captura e armazenamento de carbono (CCS) surge como uma tecnologia atrativa, que captura, transporta e armazena o CO₂ de forma segura e permanente em formações geológicas profundas antes de ser liberado na atmosfera. Os projetos de CCS utilizam formações como reservatórios depletados de óleo e gás, jazidas de carvão não mineradas e aquíferos salinos como rochas reservatório. Os aquíferos salinos, formações com maior capacidade de armazenamento, são alvos potenciais desta tecnologia. O comportamento do CO₂ no aquífero envolve fatores químicos e físicos que devem ser avaliados. Outro aspecto importante é a pureza da injeção de CO₂, indicada a ser próxima de 100%, e como as fontes de emissão liberam CO₂ em baixas concentrações, isso eleva o custo dos projetos. Neste contexto, este estudo examina a influência da concentração do CO₂ no fluido de injeção nos mecanismos de aprisionamento em aquíferos salinos durante o armazenamento de CO₂. Um modelo de reservatório siliciclástico com propriedades homogêneas foi gerado no software GEM da CMG. O CO₂ foi injetado a uma taxa constante durante 30 anos com concentrações de 30% a 100% e armazenado durante mil anos. Foram avaliados mecanismos de aprisionamento físicos e químicos. Os resultados mostraram que a quantidade de CO₂ retida por cada mecanismo aumenta à medida que aumenta a concentração de CO₂ no fluido de injeção. Durante a injeção de CO₂ puro (100%), a dissolução em água foi o principal mecanismo de aprisionamento e em concentrações mais baixas (70%, 50 e 30%) o mecanismo estrutural predominou. O aprisionamento por mineralização, o processo mais lento, tem um pequeno impacto no armazenamento em todas as concentrações de injeção. Não houve armazenamento de CO₂ na fase gasosa ou líquida no aquífero, indicando retenção de CO₂ nas demais fases. Quanto à atividade mineral, a precipitação de calcita e dolomita aumentou com o aumento da concentração de CO₂ na injeção, mostrando a influência da concentração nas taxas de precipitação mineral. Observou-se a dissolução de argilominerais e feldspatos, e a precipitação de calcedônia, esperada pela ação do mecanismo de mineralização. Os resultados do estudo mostram que a concentração de CO₂ tem impacto nos mecanismos de sequestro em aquíferos salinos e, portanto, no seu desempenho como reservatório seguro de dióxido de carbono. A compreensão destes mecanismos e a otimização da concentração de CO₂ podem contribuir para o desenvolvimento de projetos de CCS em aquíferos salinos.

Palavras-chave: CCS, aquífero salino, CO₂, CMG.

Abstract

Climate change encourages the search for technological solutions to reduce greenhouse gas (GHG) emissions, such as CH₄ and CO₂. Carbon capture and storage (CCS) has emerged as an attractive technology that captures, transports, and stores CO₂ safely and permanently in deep geological formations before it is released into the atmosphere. CCS projects use formations such as depleted oil and gas reservoirs, unmined coal deposits, and saline aquifers as reservoir rocks. Saline aquifers, formations with greater storage capacity, are potential targets for this technology. The behavior of CO₂ in the aquifer involves chemical and physical factors that must be evaluated. Another important aspect is the purity of the CO₂ injection, indicated to be close to 100%, and as the emission sources release CO₂ in low concentrations, this increases the cost of the projects. In this context, this study examines the influence of CO₂ concentration in the injection fluid on trapping mechanisms in saline aquifers during CO₂ storage. A siliciclastic reservoir model with homogeneous properties was generated in CMG's GEM software. CO₂ was injected constantly for 30 years with concentrations ranging from 30% to 100% and stored for 1,000 years. Physical and chemical trapping mechanisms were evaluated. The results showed that the amount of CO₂ retained by each mechanism increases as the concentration of CO₂ in the

injection fluid increases. During the injection of pure CO₂ (100%), dissolution in water was the main trapping mechanism and at lower concentrations (70%, 50 and 30%) the structural mechanism predominated. Trapping by mineralization, the slowest process, has a small impact on storage at all injection concentrations. There was no storage of CO₂ in the gas or liquid phase in the aquifer, indicating retention of CO₂ in the other phases. As for mineral activity, calcite and dolomite precipitation increased with increasing CO₂ injection concentration, showing the influence of concentration on mineral precipitation rates. Dissolution of clay minerals and feldspars was observed, as well as precipitation of chalcedony, which is expected due to the action of the mineralization mechanism. The results of the study show that CO₂ concentration has an impact on sequestration mechanisms in saline aquifers and therefore on their performance as a safe carbon dioxide reservoir. Understanding these mechanisms and optimizing CO₂ concentration can contribute to developing CCS projects in saline aquifers.

Keywords: CCS, saline aquifer, CO₂, CMG.

Introdução

As mudanças climáticas representam um dos maiores desafios atuais, com impactos na sociedade e ao meio ambiente. Segundo o IPCC (2023), a temperatura média da superfície terrestre aumentou aproximadamente 1,1°C entre 2011-2020 comparado ao período pré-industrial, devido às emissões de gases do efeito estufa, principalmente dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). A Agência Internacional de Energia (IEA) (2022) relatou que as emissões globais de CO₂ alcançaram 36,3 Gt em 2021, um aumento de 6% em relação a 2020.

Para mitigar esses efeitos, as estratégias incluem o uso de energias renováveis e o desenvolvimento de novas tecnologias, como a captura e armazenamento de carbono (CCS). Atualmente, cerca de 40 instalações de CCS operam globalmente, capturando mais de 45 Mt de CO₂ anualmente (IEA, 2023).

A tecnologia de CCS envolve a captura de CO₂ de fontes industriais, seu transporte e injeção em formações geológicas profundas como os aquíferos salinos. Os aquíferos são considerados reservatórios ideais devido à sua alta capacidade de reter CO₂ de forma segura e permanente (GLOBAL CCS INSTITUTE, 2023).

Entretanto, por ser uma tecnologia nova, ainda há aspectos a serem compreendidos, como o fluido de injeção. Os projetos atuais utilizam fluidos com pureza próxima a 100%, o que eleva os custos, já que as fontes industriais emitem gases com baixos teores de CO₂. Além disso, os aquíferos apresentam um comportamento geoquímico complexo quando expostos ao CO₂ e a outros compostos, o que pode afetar a eficácia do projeto.

Neste aspecto, o estudo visa modelar a injeção de CO₂ em um aquífero salino utilizando o software GEM da CMG variando a pureza do CO₂. Os objetivos incluem o desenvolvimento de um modelo geológico, simulação de 30 anos de injeção e avaliação dos mecanismos de aprisionamento e atividade mineral da rocha ao longo do tempo, em relação às concentrações de CO₂.

Metodologia

O modelo desenvolvido representa um aquífero salino siliciclástico com propriedades homogêneas. As propriedades do aquífero estão detalhadas na Tabela 1. A mineralogia do arenito considera a presença dos minerais quartzo, illita, caulinita e anortita. A soma das frações iniciais dos minerais no modelo é 1 – Φ . No modelo, optou-se pela calcedônia em vez de quartzo, devido à sua estabilidade em rochas sedimentares. Os minerais carbonáticos calcita e dolomita foram incluídos no modelo, porém com frações iniciais iguais a zero, incluindo-as para identificar o mecanismo de mineralização. Os detalhes mineralógicos da rocha com suas respectivas frações de volume, estão descritos na Tabela 2.

Reações químicas intra-aquosas, que tratam do comportamento do CO₂ em meio aquoso, e reações de dissolução/precipitação mineral foram modeladas. As reações minerais ocorrem devido ao excesso de H⁺ no sistema. O íon bicarbonato (HCO₃⁻) é crucial para a mineralização do CO₂, podendo se combinar com Ca⁺⁺, Mg⁺⁺ e Fe⁺⁺ para precipitar calcita, dolomita e siderita. Esses íons são fornecidos pela dissolução da anortita (Ca⁺⁺), ilita (Mg⁺⁺) e anita (Fe⁺⁺). Neste estudo, a presença de anita e a precipitação de siderita foram desconsideradas para simplificar a simulação, apenas o caminho do cálcio e do magnésio foram simulados.

O modelo foi descrito em software GEM da CMG, e os parâmetros de simulação são apresentados na Tabela 3. Além disso, as alterações de porosidade e permeabilidade foram ignoradas em relação ao processo de mineralização e na adsorção de CO₂ na matriz da rocha, bem como a vaporização da água não foram consideradas durante o armazenamento de CO₂ e não foram utilizadas condições de limite de fluxo em torno do aquífero confinado.

Foram realizadas quatro modelagens: 100% CO₂, 70% CO₂ + 30% N₂, 50% CO₂ + 50% N₂ e 30% CO₂ + 70% N₂. Foi avaliado o comportamento dos mecanismos de aprisionamento estrutural, de dissolução e mineralização, e a atividade mineral da rocha de formação para cada modelo. Em seguida, foi realizada a análise estatística no software Minitab.

Primeiramente foi realizada a verificação da normalidade dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk. Em seguida, a ANOVA de um fator ($\alpha = 0,05$) para cada mecanismo de aprisionamento, testando se há diferença significativa entre as concentrações de CO₂. Quando a hipótese nula foi rejeitada, o Teste de Tukey, com um intervalo de confiança de 95%, foi usado para identificar quais concentrações diferem significativamente.

Resultados e Discussão

Durante a simulação de 30 anos, foram injetados aproximadamente 547,9 MM m³ de gás, equivalentes a cerca de $2,32 \times 10^{10}$ mols. Em todos os cenários modelados, não foi observado armazenamento na fase líquida ou gasosa, com desvios variando de 1.9965×10^{-4} % a 2.7486×10^{-3} %.

O modelo com injeção pura de CO₂ mostrou que a maior parte do CO₂ ficou aprisionado em dissolução, seguido pelo aprisionamento estrutural e, por fim, mineralizado. Na injeção de uma mistura contendo 70% CO₂ + 30% N₂, observou-se maior aprisionamento estrutural, seguido da dissolução e da mineralização. Os modelos com 50% CO₂ + 50% N₂, e 30% CO₂ + 70% N₂, apresentaram comportamentos semelhantes ao modelo de 70% CO₂ + 30% N₂, mas com diferentes magnitudes. O processo de mineralização dentro do aquífero, indicado pela formação de precipitados minerais, foi o mecanismo de menor representatividade em todos os modelos simulados. Isso é esperado, pois a mineralização é o tipo de aprisionamento que leva mais tempo para ocorrer.

A Tabela 4 apresenta as quantidades de CO₂ armazenadas por cada mecanismo no aquífero ao final da simulação para cada modelo.

O Figura 1 apresenta o comportamento dos mecanismos em relação a quantidade de mols de CO₂ injetado ao longo do tempo. É possível observar como a mineralização é discreta em relação aos outros mecanismos.

Comportamento dos Minerais

A injeção de CO₂ no reservatório siliciclástico resulta na alteração dos minerais presentes na formação. A calcita, a dolomita e a calcedônia precipitam quando expostos ao CO₂, enquanto a caulinita, a ilita e a anortita se dissolvem. A concentração de CO₂ afeta as taxas de dissolução e precipitação.

Concentrações mais elevadas de CO₂ estão associadas a maiores taxas de precipitação de minerais carbonatados, sendo a calcita a mais proeminente nesse processo. Ao mesmo tempo, concentrações mais altas de CO₂ também estão relacionadas a maiores taxas de dissolução de minerais argilosos, como a caulinita e a illita, e feldspatos, como a anortita. A calcedônia apresenta um comportamento distinto dos demais minerais silicatos, pois precipita na presença de CO₂, esperado no processo de mineralização.

A Tabela 5 apresenta os valores de precipitação e dissolução dos minerais para cada um dos modelos. Valores negativos indicam dissolução e os positivos precipitação.

O Figura 2 apresenta o comportamento dos minerais ao longo do tempo de armazenamento. É possível observar como a taxa de dissolução são mais evidentes em relação as taxas de precipitações minerais.

Análise Estatística

Para cada simulação, foi gerado um valor de mols de CO₂ aprisionados para cada mecanismo. As fases líquida e gasosa apresentaram valores nulos, e os valores de saída do mecanismo de aprisionamento por mineralização foram muito baixos. Portanto, esses resultados foram excluídos da análise, garantindo uma avaliação mais precisa. Assim, para cada modelo, foram avaliados dois mecanismos de aprisionamento: estrutural e dissolução.

O teste de Shapiro-Wilk indicou que os valores seguem distribuições normais, permitindo a utilização da ANOVA. As análises da ANOVA de um fator consideraram a concentração de CO₂ (100%, 70%, 50% e 30%) como fator.

O mecanismo de aprisionamento estrutural de CO₂ resultou em um valor-p de 0,000, rejeitando a hipótese nula e indicando diferença significativa entre as concentrações. O teste de Tukey mostrou que as concentrações de 100% e 70% são estatisticamente iguais, enquanto as de 50% e 30% diferem entre si e das outras concentrações. O mecanismo de dissolução também resultou em um valor-p de 0,000, rejeitando a hipótese nula. O teste de Tukey identificou que todas as concentrações diferem estatisticamente nesse mecanismo. A Figura 3 apresenta os grupos identificados pelo Teste de Tukey para os mecanismos de aprisionamento.

Conclusões

A simulação da injeção de CO₂ em um aquífero salino homogêneo durante 30 anos e armazenado por mil anos, demonstrou que a quantidade de CO₂ armazenada por cada mecanismo de aprisionamento atuante aumenta com a concentração de CO₂ no fluido injetado.

A dissolução em água foi o mecanismo dominante para injeção de 100% de CO₂, enquanto a retenção estrutural foi mais proeminente em concentrações mais baixas. A mineralização foi o processo menos significativo devido ao seu lento tempo de reação. A precipitação e dissolução mineral foram mais intensas injetando CO₂ puro, com a precipitação de calcita, dolomita e calcedônia, e a dissolução de anortita, illita e caulinita.

A análise estatística confirmou que as concentrações de CO₂ influenciam significativamente a dissolução em água, enquanto para o aprisionamento estrutural, as concentrações de 100% e 70% de CO₂ apresentaram comportamentos estatisticamente iguais.

Os resultados deste estudo fornecem informações valiosas para o desenvolvimento e avaliação de projetos de CCS em aquíferos salinos. A compreensão dos mecanismos de aprisionamento de CO₂ em diferentes concentrações permite prever o comportamento do reservatório e otimizar o desempenho do projeto, considerando as características geológicas, operacionais e objetivos específicos de cada caso.

Agradecimentos

Expressamos nossa gratidão à CMG e à UFRJ pelo fornecimento e acesso as licenças de software que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

GLOBAL CCS INSTITUTE. CCS Explained. 2023. Disponível em: <https://www.globalccsinstitute.com/resources/ccs-101-the-basics/>. Acesso em: 19 jul. 2023.

Intergovernmental Panel on Climate Change. (2023). Synthesis report of the IPCC sixth assessment report (ar6). <https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Carbon Capture, Utilization and Storage. 2023. Disponível em: <https://www.iea.org/energy-system/carbon-capture-utilisation-and-storage>. Acesso em: 19 jul. 2023.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Global Energy Review: CO₂ Emissions in 2021: global emissions rebound sharply to highest ever level. Global emissions rebound sharply to the highest ever level. 2022. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/global-energy-review-co2-emissions-in-2021>. Acesso em: 19 jul. 2023.

Propriedade	Valor
Número de Blocos (X * Y * Z)	50 * 40 * 25
Tamanho dos blocos (m)	100 * 100 * 10
Topo do Aquífero (m)	1200
Espessura do Aquífero (m)	250
Permeabilidade Horizontal (md)	2000
Porosidade (%)	38
Temperatura (°C)	35
Pressão de Referência (kPa)	11800
Profundidade de Referência (m)	1200
Compressibilidade da Rocha (1/kPa)	5.8E-07
Compressibilidade da Água (1/kPa)	4.5E-7

Tabela 1- Propriedades do Aquífero Salino. (Autora, 2024).

Mineral	Composição Química	Peso Molar (g/mol)	Densidade (kg/m ³)	Fração de Volume (%)
Calcedônia (quartzo)	SiO ₂	60	2648	52.00%
Caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	258	2594	1.76%
Ilita	Mg _{0.25} K _{0.6} Al _{2.3} Si _{3.5} O ₁₂ H ₂	384	2763	2.64%
Anortita	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	278	2760	5.60%
Calcita	CaCO ₃	100	2710	0.00%
Dolomita	CaMg (CO ₃) ₂	184	2864	0.00%

Tabela 2 – Composição Mineral da Rocha. (Autora, 2024).

Parâmetro	Valor
Pressão de Injeção (kPa)	44500
Vazão de Injeção (m ³ /dia)	50000
Tempo de Injeção (anos)	30
Tempo total de simulação (anos)	1000

Tabela 3 – Parâmetros de Simulação (Autora, 2024).

Composição Fluido Injetado	Mecanismos de Aprisionamento (mols)				
	Fase Gasosa	Fase Líquida	Aprisionamento Estrutural	Aprisionamento por Dissolução	Aprisionamento por Mineralização
30% CO ₂ + 70% N ₂	0,00E+00	0,00E+00	4,97E+09	3,99E+09	1,70E+05
50% CO ₂ + 50% N ₂	0,00E+00	0,00E+00	8,27E+09	5,29E+09	3,32E+05
70% CO ₂ + 30% N ₂	0,00E+00	0,00E+00	1,08E+10	7,33E+09	4,83E+05
100% CO ₂ + 0% N ₂	0,00E+00	0,00E+00	1,08E+10	1,43E+10	7,88E+05

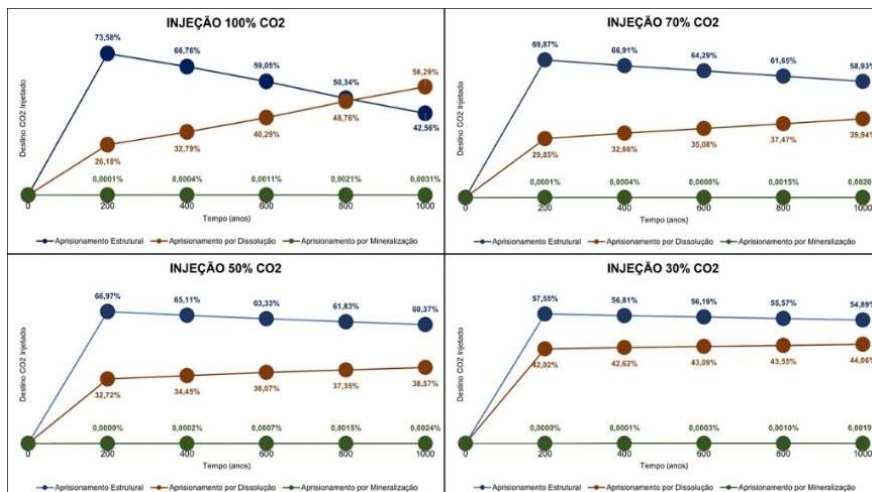
Tabela 4 – Quantidades de CO₂ armazenadas por cada mecanismo (Autora, 2024).


Figura 1 – Comportamento dos mecanismos de aprisionamento ao longo do tempo (Autora, 2024).

Composição Fluido Injetado	Minerais da Rocha de Formação					
	Anortita	Calcedônia	Calcita	Caulinita	Dolomita	Ilita
30% CO ₂ + 70% N ₂	-3,33E+05	4,75E+04	6,83E+04	-5,78E+06	5,08E+04	-6,02E+06
50% CO ₂ + 50% N ₂	-4,72E+05	5,70E+04	1,34E+05	-8,25E+06	9,91E+04	-8,58E+06
70% CO ₂ + 30% N ₂	-6,26E+05	7,33E+04	1,95E+05	-1,11E+07	1,44E+05	-1,14E+07
100% CO ₂ + 0% N ₂	-6,48E+05	7,97E+04	3,18E+05	-1,16E+07	2,35E+05	-1,19E+07

Tabela 5 – Precipitação e dissolução mineral da rocha de formação (Autora, 2024).

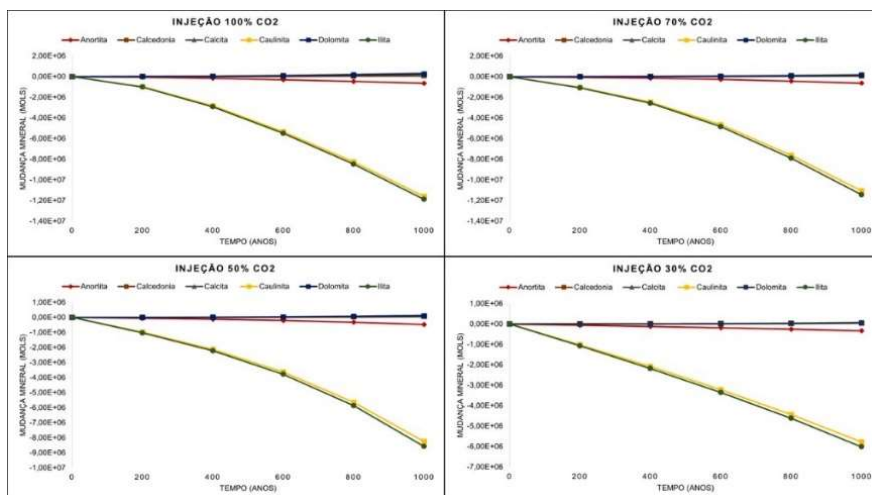


Figura 2 – Comportamento da atividade mineral ao longo do tempo (Autora, 2024).

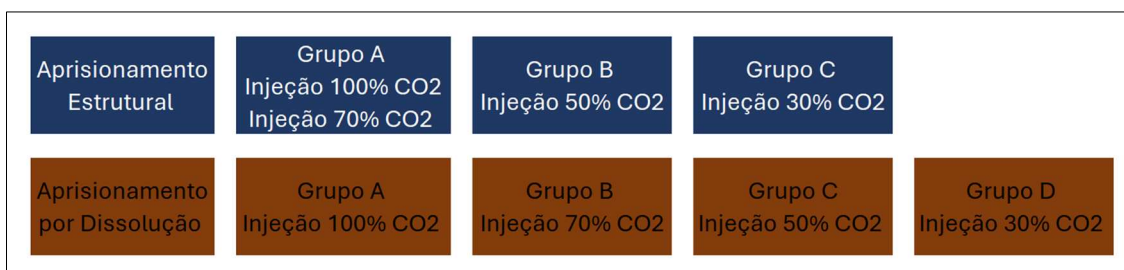


Figura 3 – Grupos estatisticamente diferentes segundo Teste de Tukey (Autora, 2024).